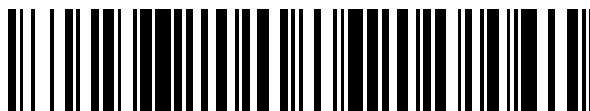


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 382**

51 Int. Cl.:

C08F 4/649 (2006.01)

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2012 E 12797888 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2794676**

54 Título: **Sistema catalizador para la polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

21.12.2011 EP 11194817
21.12.2011 US 201161578678 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2016

73 Titular/es:

BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (100.0%)
Via Soperga 14/A
20127 Milano, IT

72 Inventor/es:

GUIDOTTI, SIMONA;
MIGNOGNA, ALESSANDRO;
PATER, JOACHIM T. M. y
MORINI, GIAMPIERO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 559 382 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sistema catalizador para la polimerización de olefinas

5 La presente invención se refiere a un sistema catalizador que tiene la capacidad de producir polímeros de propileno con buena actividad, estereoespecificidad y respuesta al hidrógeno aumentada.

Los sistemas catalizadores para la polimerización estereoespecífica de las olefinas son bien conocidos en la técnica. El tipo más común de sistema catalizador pertenece a la familia Ziegler-Natta y comprende un componente catalizador sólido, constituido por un dihaluro de magnesio en el que se apoyan un compuesto de titanio y un compuesto donador de electrones interno, utilizado en combinación con un compuesto de alquilo. Sin embargo, convencionalmente, cuando se requiere un polímero con una cristalinidad más elevada, también se necesita un donador externo, que por lo general es un alquilalcoxisilano, con el fin de obtener una isotacticidad más elevada. Esto se debe a que, por lo general, cuando no hay un donador externo, el índice isotáctico del polímero obtenido no es lo suficientemente alto para muchas aplicaciones, incluso si se utiliza un 1,3-diéter como donador interno.

De hecho, en determinadas aplicaciones, tales como en una producción de moldeo por inyección de paredes finas (TWIM), es necesario utilizar polímeros dotados, al mismo tiempo, de una fluidez relativamente alta, es decir, con un peso molecular relativamente bajo, una distribución de pesos moleculares de mediana a amplia y una isotacticidad elevada con el fin de obtener moldeados de alta calidad.

La mayoría de los catalizadores que pertenecen al campo de los catalizadores Ziegler-Natta heterogéneos no tienen la capacidad de proporcionar polímeros de propileno de alta fluidez en concentraciones de transferencia de cadena estándares, pero sí pueden generar polímeros de propileno con DPM mediana/amplia y alta isotacticidad. Un ejemplo de dichos catalizadores está constituido por WO/2010/078494, que divulga catalizadores ZN basados en el uso de diésteres aromáticos de fenileno con hidrocarbilo sustituido como donadores internos. Dichos componentes catalizadores pueden utilizarse junto con un donador externo seleccionado de alquilalcoxisilanos, ésteres carboxílicos y muchos otros. Los alquilalcoxisilanos son los donadores externos que se prefieren. También se sugiere que pueden utilizarse ésteres de ácido alifático C₄-C₃₀ como agentes de limitación de actividad (ALA) en combinación con donadores externos a fin de producir composiciones catalizadoras de autoextinción que poseen una actividad reducida a una temperatura mayor de 70°C. Los ésteres de ácidos grasos como los lauratos, miristatos, sebacatos, estearato palmitatos y oleatos se mencionan en general pero nunca se sometieron a prueba.

Cuando se emplea este tipo de catalizadores Ziegler-Natta, los polímeros de propileno de alta fluidez pueden obtenerse aumentando en gran medida la concentración del agente de transferencia de cadena (regulador del peso molecular), particularmente hidrógeno, que comúnmente se utiliza en la industria.

Esto implica aumentar la presión del sistema de reacción que, a su vez, haría necesario el uso de equipos especialmente diseñados para soportar la mayor presión que, naturalmente, se convertiría en una mayor complejidad en la operación de la planta. A pesar del intento, los polímeros que tienen una alta fluidez son difíciles de obtener de esta forma debido a que la respuesta insuficiente al hidrógeno por parte del catalizador impide alcanzar este objetivo a la máxima presión de operación de la planta.

Por consiguiente, la manera convencional para obtener la alta fluidez deseada en los polímeros de propileno, y que estos también tengan una alta isotacticidad, consiste en someter las cadenas de polímeros de propileno isotáctico de baja fluidez a un proceso químico de reducción de viscosidad mediante el uso de peróxidos como generadores de radicales (modificadores de reología). Sin embargo, desde el punto de vista operacional, esta no es la forma que se prefiere debido a que la etapa del proceso químico de reducción de viscosidad añade complejidad a todo el proceso. Por lo tanto, sería muy aconsejable contar con dichos polímeros de alta fluidez para uso en reactores. Además, esta degradación química también reduce radicalmente la distribución de pesos moleculares a un nivel que es completamente inadecuado para determinadas aplicaciones.

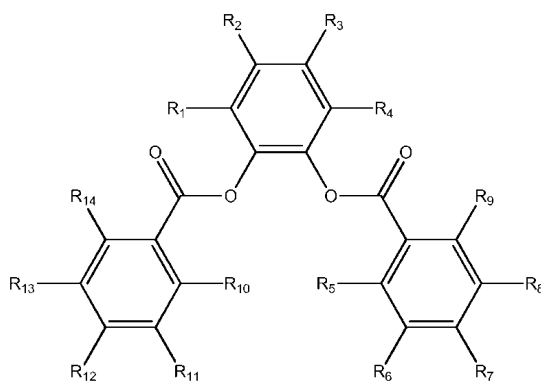
Los catalizadores Ziegler-Natta basados en el uso de 1,3-diéteres como donadores internos se caracterizan por producir una mayor respuesta al hidrógeno con respecto a otros catalizadores. Sin embargo, cuando se utilizan junto con un donador externo del tipo de los alquilalcoxisilanos con el fin de aumentar la isotacticidad, la respuesta al hidrógeno empeora. Además, los polímeros obtenidos también exhiben, inherentemente, una distribución de pesos moleculares limitada.

Por lo tanto, existe la necesidad de un sistema catalizador que exhiba una respuesta al hidrógeno mejorada, una capacidad de producir, directamente en la polimerización, polímeros con un peso molecular inferior en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno y con una distribución de pesos moleculares de mediana a amplia.

El solicitante ha descubierto ahora que la selección de un tipo específico de sistema catalizador tiene la capacidad de resolver el problema mencionado anteriormente. Por consiguiente, un objeto de la presente invención es un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido mediante el contacto de:

(a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donador de electrones seleccionado de diésteres aromáticos de fenileno;
 (b) un compuesto de organoaluminio como un cocatalizador y
 (c) un éster de fórmula $R'OOC-(CR''_2)_m-COOR'$, en la que m es un número entero de 2 a 7, los grupos R' , iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo C_1-C_{10} y los grupos R'' son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} .

Preferentemente, el componente catalizador sólido comprende Mg, Ti, halógeno y un diéster aromático de 1,2-fenileno. Más preferentemente, el diéster aromático de 1,2-fenileno es un diéster aromático de fenileno sustituido de la fórmula (A) a continuación:



(A)

En la que los grupos R_1-R_{14} , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden estar enlazados para formar un monociclo o policiclo saturado o insaturado con la condición de que al menos uno de dichos grupos R_1-R_{14} sea distinto de hidrógeno.

Más preferentemente, R_1-R_{14} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} , con la condición de que al menos uno sea diferente de hidrógeno. Entre los halógenos, se prefieren Cl y F.

Preferentemente, en el donador de electrones de la fórmula (A), al menos uno de los grupos R_1-R_{14} distinto de hidrógeno se selecciona de grupos R_1-R_4 . Más preferentemente, al menos uno de dichos grupos R_1-R_4 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_5 , tales como metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo. Se prefiere particularmente que al menos dos de dichos grupos R_1-R_4 se seleccionen de grupos alquilo C_1-C_5 , tales como metilo, etilo, isopropilo, isobutilo y terc-butilo. Preferentemente, los grupos R_1 y R_3 son distintos de hidrógeno y se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_5 . Aun más preferentemente, R_1 es un grupo alquilo C_1-C_5 lineal, tal como metilo, y R_3 es un grupo alquilo ramificado, tal como terc-butilo.

Según una realización alternativa, el grupo R distinto de hidrógeno se selecciona de grupos R_5-R_{14} . Dichos grupos distintos de hidrógeno se seleccionan preferentemente de halógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} . Se prefiere que las series R_5-R_9 y $R_{10}-R_{14}$ tengan el mismo patrón de sustitución. Preferentemente, R_7 y R_{12} son distintos de hidrógeno y se seleccionan de halógeno y grupos alquilo C_1-C_{10} .

Otra realización preferida es aquella en la que, en el donador de electrones de la fórmula (A) anterior, los sustituyentes R_1 , R_3 , R_7 y R_{12} son distintos de hidrógeno y se seleccionan de grupo alquilo C_1-C_{10} , preferentemente de grupos alquilo C_1-C_5 , mientras que los grupos R restantes son hidrógeno.

Uno de los ejemplos con las estructuras (A) que más se prefieren es: dibenzoato de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno.

Además de los diésteres aromáticos de fenileno descritos anteriormente, el componente catalizador sólido (a) también puede contener donadores de electrones adicionales que pertenezcan a éteres, ésteres de ácidos mono o dicarboxílicos, cetonas o alcoxiésteres aromáticos o alifáticos.

Los donadores adicionales pueden estar presentes en una cantidad tal que la relación molar del donador adicional/diéster aromático de fenileno oscile entre de 0,1 a 10, preferentemente de 0,2 a 8.

Tal como se explicó anteriormente, los componentes catalizadores de la invención comprenden, además de los donadores de electrones anteriores, Ti, Mg y halógeno. En particular, los componentes catalizadores comprenden un compuesto de titanio que posee al menos un enlace Ti-halógeno y los compuestos donadores de electrones mencionados anteriormente apoyados en un haluro de Mg. El haluro de magnesio es, preferentemente, $MgCl_2$ en

forma activa, el cual, como bien se sabe gracias a lo publicado en patentes, constituye un apoyo para los catalizadores Ziegler-Natta. Las patentes USP 4.298.718 y USP 4.495.338 fueron las primeras en describir el uso de estos compuestos en catalizadores Ziegler-Natta. Se sabe, gracias a estas patentes, que los dihaluros de magnesio en forma activa, utilizados como apoyo o co-apoyo en componentes de catalizadores para la polimerización de olefinas, se caracterizan por espectros de rayos X en los cuales la línea de difracción más intensa que aparece en el espectro del haluro no activo ve su intensidad disminuida y es sustituida por un halo cuya máxima intensidad se desplaza hacia los ángulos inferiores, en comparación con los de la línea más intensa.

Los compuestos de titanio que se prefieren utilizar en el componente catalizador de la presente invención son $TiCl_4$ y $TiCl_3$; además, también pueden utilizarse Ti-haloalcoholatos de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n es la valencia del titanio, y es un número entre 1 y n-1, X es halógeno y R es un radical hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

La preparación del componente catalizador sólido puede ser llevada a cabo según varios métodos. Según un método, el producto obtenido por la molienda en conjunto del cloruro de magnesio en un estado anhidro, el compuesto de titanio y los compuestos donadores de electrones se trata con hidrocarburos halogenados tales como 1,2-dicloroetano, clorobenceno, diclorometano, etc. El tratamiento se lleva a cabo durante un período de 1 a 4 horas y a una temperatura a partir de 40°C hasta el punto de ebullición del hidrocarburo halogenado. Luego, el producto obtenido se lava en general con disolventes hidrocarbonados inertes, tales como hexano. Según otro método, el dicloruro de magnesio se activa previamente según técnicas conocidas y luego se trata con un exceso de $TiCl_4$ a una temperatura de alrededor de 80 a 135°C en presencia de los compuestos donadores de electrones. El tratamiento con $TiCl_4$ se repite y el sólido se lava con hexano a fin de eliminar el $TiCl_4$ sin reaccionar.

Según un método preferido, el componente catalizador sólido puede ser preparado mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n es la valencia del titanio e y es un número entre 1 y n, preferentemente $TiCl_4$, con un cloruro de magnesio que deriva de un aducto de fórmula $MgCl_2.pROH$, donde p es un número entre 0,1 y 6, preferentemente de 2 a 3,5, y R es un radical hidrocarburo que tiene de a 1 a 18 átomos de carbono. El aducto puede ser preparado adecuadamente en forma esférica mediante la mezcla de alcohol y cloruro de magnesio en presencia de un hidrocarburo inerte inmisible con el aducto, trabajando en condiciones de agitación a la temperatura de fusión del aducto (100-130°C). Luego, la emulsión se inactiva rápidamente, lo que causa la solidificación del aducto en forma de partículas esféricas. Ejemplos de aductos esféricos preparados según este procedimiento se describen en USP 4.399.054 y USP 4.469.648. El aducto así obtenido puede hacerse reaccionar directamente con un compuesto de Ti o puede ser sometido previamente a una desalcoholización controlada térmicamente (80-130°C) a fin de obtener un aducto en el que la cantidad de moles de alcohol sea en general inferior a 3, preferentemente entre 0,1 y 2,5. La reacción con el compuesto de Ti puede ser llevada a cabo mediante la suspensión del aducto (desalcoholizado o como tal) en $TiCl_4$ frío (en general a 0°C); la mezcla se calienta hasta 80-130°C y se mantiene a esta temperatura durante de 0,5 a 2 horas. El tratamiento con $TiCl_4$ puede ser llevado a cabo una o más veces. Los compuestos donadores de electrones pueden ser añadidos durante el tratamiento con $TiCl_4$. Pueden ser añadidos juntos en el mismo tratamiento con $TiCl_4$ o por separado en dos o más tratamientos.

La preparación de componentes catalizadores en forma esférica se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente europea EP-A-395083, EP-A-553805, EP-A-553806, EPA601525 y WO98/44009.

El componente catalizador sólido obtenido de acuerdo con el método anterior exhibe un área de superficie (por método B.E.T.) en general entre 20 y 500 m^2/g y preferentemente entre 50 y 400 m^2/g , y una porosidad total (por método B.E.T.) mayor de 0,2 cm^3/g , preferentemente entre 0,2 y 0,6 cm^3/g . La porosidad (método Hg) debido a los poros con un radio de hasta 10.000 Å generalmente oscila entre 0,3 y 1,5 cm^3/g , preferentemente entre 0,45 y 1 cm^3/g .

Según otro método preferido, el componente catalizador sólido se prepara mediante la reacción de un compuesto de titanio de fórmula $Ti(OR)_{n-y}X_y$, donde n, R y X tienen el significado establecido anteriormente, con un precursor que contiene magnesio en presencia del diéster aromático de fenileno. El precursor que contiene magnesio preferentemente contiene también átomos de Ti y puede ser obtenido mediante precipitación controlada por medio de la eliminación del alcohol de una mezcla de reacción que comprende, como componentes esenciales, un alcóxido de magnesio, un compuesto de titanio, un líquido aromático, especialmente un compuesto aromático clorinado, más especialmente clorobenceno, un alcohol, especialmente etanol y un agente halogenante. Los agentes halogenantes adecuados incluyen tetrabromuro de titanio, tetracloruro de titanio o tricloruro de titanio, especialmente tetracloruro de titanio. La eliminación del alcohol de la mezcla produce la precipitación del precursor sólido, que posee una morfología y un área de superficie especialmente convenientes. Además, los precursores obtenidos son particularmente uniformes en cuanto al tamaño de partícula. La eliminación del alcohol puede ser llevada a cabo de varias maneras. Según una realización preferida, se lleva a cabo mediante destilación azeotrópica. Ejemplos de dichos métodos se describen en US5.077.357 y US6.825.146.

El componente catalizador sólido tiene un tamaño de partícula medio que oscila entre 5 y 120 μm y más preferentemente entre 10 y 100 μm .

El compuesto de organoalquilo (b) es preferentemente un compuesto alquilo-Al, que se selecciona preferentemente de los compuestos de trialquilaluminio tales como, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio. También es posible utilizar mezclas de trialquilaluminios con haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio o sesquicloruros de alquilaluminio tales como $AlEt_2Cl$ y $Al_2Et_3Cl_3$.

El éster (c) se utiliza como donador de electrones externo y se selecciona preferentemente de los compuestos en los que R' es un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, preferentemente etilo o isobutilo.

En los ésteres (c), m es preferentemente de 3 a 6 y especialmente de 3 a 5. Los grupos R" son, independientemente, seleccionados preferentemente de hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} lineales o ramificados. Aún más preferentemente son hidrógeno.

Ejemplos de ésteres (c) son el succinato de dietilo, el glutarato de dietilo, el adipato de dietilo, el suberato de dietilo, el pimelato de dietilo y los ésteres correspondientes que derivan de la sustitución de etilo por metilo, isobutilo, 2-etilhexilo. Los que más se prefieren son el pimelato de dietilo y el adipato de dietilo.

El catalizador de la invención es capaz de polimerizar cualquier tipo de olefinas $CH_2=CHR$ en las que R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo C_1-C_{10} o mezclas de dichas olefinas. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se adecua particularmente a la preparación de polímeros de propileno debido al hecho de que exhibe una mayor respuesta al hidrógeno con respecto al alquilalcoxilano que se utiliza más comúnmente, a la vez que mantiene una alta estereoespecificidad expresada por un porcentaje de insolubilidad de xileno generalmente del 97% o mayor a 25°C. La distribución de pesos moleculares (expresada como el índice de polidispersidad, determinado como se describe más adelante) es mediana o amplia, generalmente mayor de 3,5 y preferentemente mayor o igual a 4. Otra ventaja importante es que la respuesta al hidrógeno y la alta estereoespecificidad se conservan al mismo tiempo que se mantiene un muy buen nivel de actividad de polimerización.

Es posible utilizar cualquier tipo de procesos de polimerización con los catalizadores de la invención, que son muy versátiles. La polimerización puede ser llevada a cabo, por ejemplo, en suspensión, usando como diluyente un hidrocarburo líquido inerte, o a granel, usando el monómero líquido (propileno) como un medio de reacción, o en solución, usando o monómeros o hidrocarburos inertes como disolventes para el polímero emergente. Además, es posible llevar a cabo el proceso de polimerización en fase gaseosa, trabajando en uno o más reactores de lecho fluidizado o agitados de forma mecánica. El proceso también se puede llevar a cabo en un reactor de fase gaseosa que comprende dos zonas de polimerización interconectadas, una de las cuales trabaja en condiciones de fluidización rápidas y otra de las cuales en la que el polímero fluye bajo la acción de la gravedad.

El proceso de la presente invención es particularmente conveniente para producir dichos polímeros de propileno isotáctico con alta fluidez en fase líquida debido a que, en dicho tipo de proceso, los problemas de presión relacionados con el uso de mayores cantidades de hidrógeno son más evidentes. Como se mencionó, el proceso en fase líquida puede ser en suspensión, en solución o a granel (monómero líquido). Esta última tecnología es la que más se prefiere y puede ser llevada a cabo en varios tipos de reactores, tales como reactores de tanque de agitación continua, reactores de circuito o de flujo en pistón. La polimerización generalmente se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 120°C, preferentemente de entre 40 y 85°C. Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, la presión de trabajo es en general de entre 0,5 y 10 MPa, preferentemente de entre 1 y 5 MPa. En la polimerización a granel, la presión de trabajo es en general de entre 1 y 6 MPa, preferentemente de entre 1,5 y 4 MPa. El catalizador de la presente invención puede ser utilizado en el proceso de polimerización mediante su introducción directa en el reactor. Como alternativa, el catalizador puede ser prepolimerizado antes de introducirlo en el primer reactor de polimerización. El término "prepolimerizado", tal como se utiliza en la técnica, se refiere a un catalizador que ha sido sometido a una etapa de polimerización en un grado de conversión bajo. Según la presente invención, un catalizador es considerado como prepolimerizado cuando la cantidad de polímero producida es de 0,1 hasta 1000 g por gramo de componente catalizador sólido.

La prepolimerización puede ser llevada a cabo con las α -olefinas seleccionadas del mismo grupo que las olefinas descritas anteriormente. En particular, se prefiere especialmente prepolimerizar el etileno o las mezclas de este con una o más α -olefinas en una cantidad de hasta un 20% por mol. Preferentemente, la conversión del componente catalizador prepolimerizado es de 0,2 g hasta 500 g por gramo de componente catalizador sólido.

La etapa de prepolimerización puede ser llevada a cabo a temperaturas de 0 a 80°C, preferentemente de 5 a 50°C en fase líquida o gaseosa. La etapa de prepolimerización puede ser realizada en serie, como una parte de un proceso de polimerización continuo, o por separado, en un proceso discontinuo. Cuando se lleva a cabo una prepolimerización discontinua, se prefiere prepolimerizar el catalizador de la invención con etileno para producir una cantidad de polímero que oscile entre 0,5 y 20 g por gramo de componente catalizador.

Como se explicó, el sistema catalizador es particularmente adecuado para la preparación de polímeros con alta fluidez, tales como polímeros que tienen una velocidad de flujo en estado fundido mayor de 50, preferentemente mayor de 100 y más preferentemente mayor de 250 g/10'. Dichos polímeros con alta fluidez, también caracterizados por una distribución de pesos moleculares limitada, son particularmente adecuados para la preparación de fibras.

Los siguientes ejemplos se proporcionan a los efectos de ilustrar más detalladamente la invención.

CARACTERIZACIÓN

5

Determinación de X.I.

Se colocaron 2,5 g de polímero y 250 ml de o-xileno en un matraz de fondo redondo equipado con un enfriador y un condensador de reflujo y esto se mantuvo en nitrógeno. La mezcla obtenida se calentó hasta 135°C y se mantuvo en agitación durante alrededor de 60 minutos. La solución final se dejó enfriar hasta 25°C en agitación continua y luego se filtró el polímero insoluble. A continuación, el filtrado se evaporó en una corriente de nitrógeno a 140°C para alcanzar un peso constante. El contenido de dicha fracción soluble en xileno se expresa como un porcentaje de los 2,5 gramos originales y luego, por diferencia, el X.I. %.

15 Velocidad de flujo en estado fundido (MFR)

Determinada según ISO 1133 (230°C, 2,16 Kg).

Índice de polidispersidad (P.I.)

20 Determinado a una temperatura de 200°C mediante el uso de un reómetro de placas paralelas modelo RMS-800, comercializado por RHEOMETRICS (EE.UU.), trabajando a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 100 rad/seg. El valor del índice de polidispersidad se obtiene del módulo de cruzamiento por medio de la ecuación:

$$P.I. = 10^5 / G_c$$

25 en la que G_c es el módulo de cruzamiento definido como el valor (expresado en Pa) en el cual $G' = G''$, donde G' es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

Ejemplos

30

Procedimiento general para la preparación del precursor catalizador

En un reactor de vidrio con camisa de 1 litro, equipado con agitador mecánico y deflectores, se cargan 370 ml de clorobenceno a temperatura ambiente, seguidos de 41 g de $Mg(OEt)_2$, 18,3 ml de $Ti(OEt)_4$, 4,6 ml de o-cresol y 34 ml de etanol. Luego se introduce una solución de 5,4 ml de $TiCl_4$ en 90 ml de clorobenceno por goteo en el reactor. La temperatura se lleva a 65°C y se continúa con la agitación durante 2 horas, hasta que todos los sólidos se hayan disueltos. Luego, la temperatura se aumenta a 100°C y la mezcla azeotrópica de etanol y clorobenceno se destila.

40 A continuación se detiene la agitación y el sólido se deja reposar, manteniendo la temperatura a 95°C. El líquido se extrae mediante sifón y el sólido remanente se lava con clorobenceno a 50°C y luego tres veces con hexano.

El sólido obtenido tiene un tamaño de partícula medio de 48 micrones, contiene 7,6% en peso de titanio y 13,2% en peso de magnesio.

45 Procedimiento general A para la preparación del componente catalizador sólido

En un matraz redondo de 500 ml, equipado con un agitador mecánico, enfriador y termómetro, se introdujeron 250 ml de una mezcla de $TiCl_4$ y clorobenceno con una relación de volumen 1:1 a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno. Luego de enfriar a 0°C, mientras se agitaba, se añadieron secuencialmente el donador interno dibenzoato de 5-(terc-butil)-3-metil-1,2-fenileno y 10,0 g del precursor catalizador descrito anteriormente en el matraz. La cantidad de donador interno era tal de modo de tener una relación molar de Mg/donador de 6,7.

La temperatura se aumentó a 100°C y se mantuvo durante 1 hora. Después, se detuvo la agitación, el producto sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón, manteniendo la temperatura a 100°C. Luego de eliminar el sobrenadante, se añadió una mezcla nueva de clorobenceno/ $TiCl_4$ adicional para alcanzar el volumen líquido inicial nuevamente. La mezcla se calentó hasta 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 0,5 horas. Se detuvo nuevamente la agitación, el sólido se dejó reposar y el líquido sobrenadante se extrajo con sifón. La etapa de titanación se repitió 1 vez más con la misma mezcla a 130°C durante 0,5 horas.

60 Después de extraer con sifón la fase líquida de la tercera titanación, el sólido se lavó con hexano anhidro seis veces (6 x 100 ml) en un gradiente de temperatura descendente a 60°C y una vez (100 ml) a temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó al vacío, se analizó y se utilizó en la polimerización de propileno. El sólido contiene 3,5% en peso de Ti.

65 Ejemplos 1-3 y ejemplos comparativos C1 y C2

5 Un autoclave de acero de 4 litros equipado con un agitador, medidor de presión, termómetro, sistema de alimentación de catalizadores, líneas de alimentación de monómeros y camisa termostática, se purgó con una corriente de nitrógeno a 70°C durante una hora. Luego, a los 30°C, en una corriente de propileno, se cargaron secuencialmente 75 ml de hexano anhidro, 0,76 g de AlEt₃, el donador externo (c) indicado en la Tabla 1 (relación molar de AlEt₃/ ED de 20) y 10 mg de componente catalizador sólido preparado como se describió anteriormente en la presente. El autoclave se cerró; posteriormente se añadió la cantidad de hidrógeno indicada en la Tabla 1. Luego, en agitación, se introdujeron 1,2 kg de propileno líquido. La temperatura se elevó a 70°C en cinco minutos y la polimerización se llevó a cabo a esta temperatura durante dos horas. Al finalizar la polimerización, se eliminó el propileno sin reaccionar; el polímero se recuperó y se secó a 70°C al vacío durante tres horas. A continuación, el polímero se pesó, se analizó y se fraccionó con o-xileno para determinar la cantidad de la fracción de xileno insoluble (X.I.). Los análisis del polímero, así como la actividad catalizadora, se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

15

Ej.	ED	H ₂ (NL)	Millaje (kg/g)	XI (%)	MIL g/10'	PI
1	DEA	10	66	98,1	40	4,6
2	DEP	10	75	98,3	52	4,6
3	DES	10	61	98,5	49	s.d.
C1	C	10	104	98,6	11	s.d.
C2	D	10	90	98,9	7	s.d.

DEA = Adipato de dietilo
 DEP = Pimelato de dietilo
 DES = Suberato de dietilo
 C = Ciclohexilmetildimetoxisilano
 D= Diciclohexildimetoxisilano
 s.d. = sin datos

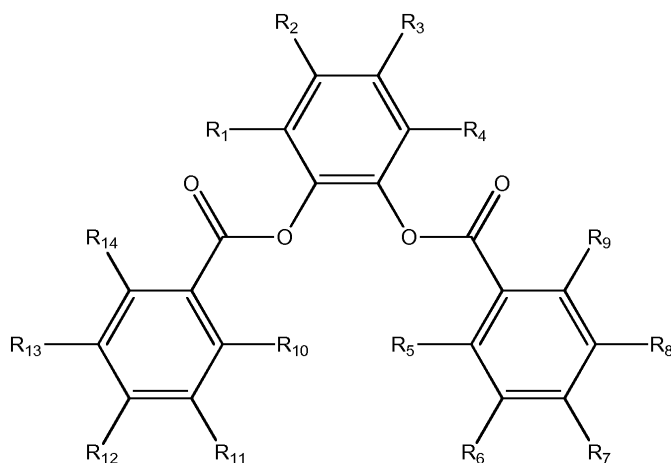
REIVINDICACIONES

5 1. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende el producto obtenido mediante el contacto de:

- (a) un componente catalizador sólido que contiene Mg, Ti, halógeno y al menos un compuesto donador de electrones seleccionado de diésteres aromáticos de fenileno;
 10 (b) un cocatalizador de alquilaluminio y
 (c) un éster de fórmula $R'OOC-(CR''_2)_m-COOR'$, en la que m es un número entero de 2 a 7, los grupos R' , iguales o diferentes entre sí, son grupos alquilo C_1-C_{10} y los grupos R'' son, independientemente, hidrógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} .

15 2. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diéster aromático de fenileno se selecciona de diésteres aromáticos de 1,2-fenileno.

3. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el donador de electrones se selecciona de diésteres aromáticos de 1,2-fenileno de la fórmula (A)



(A)

20 en la que los grupos R_1-R_{14} , iguales o distintos entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos hidrocarburo C_1-C_{15} , que contienen opcionalmente un heteroátomo seleccionado de halógeno, P, S, N y Si, que pueden estar enlazados para formar un monociclo o policiclo saturado o insaturado con la condición de que al menos uno de dichos grupos R_1-R_{14} sea distinto de hidrógeno.

25 4. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que R_1-R_{14} , iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, halógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} , con la condición de que al menos uno sea diferente de hidrógeno.

30 5. El sistema catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que al menos uno de dichos grupos R_1-R_4 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_5 .

6. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los grupos R_1 y R_3 se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_5 .

35 7. El sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éster (c) se selecciona de los compuestos en los cuales R' es un alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado.

8. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, en el éster (c), m es de 3 a 6 y los grupos R'' son, independientemente, seleccionados de hidrógeno o grupos alquilo C_1-C_{10} lineales o ramificados.

40 9. El sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el éster (c) se selecciona de adipatos y pimelatos.

45 10. Proceso para la (co)polimerización de olefinas llevado a cabo en presencia de hidrógeno y de un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.